

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-236120

(43)Date of publication of application : 13.09.1996

(51)Int.Cl.

H01M 4/64  
C25D 1/04  
C25D 1/10  
H01M 4/02

(21)Application number : 07-042061

(71)Applicant : FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE  
FURUKAWA CIRCUIT FOIL KK

(22)Date of filing : 01.03.1995

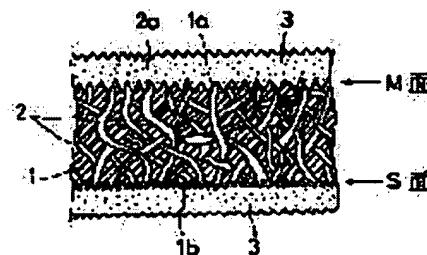
(72)Inventor : KATO HITOSHI  
HORIE TOSHIO  
ASHIZAWA KOICHI  
AKUTSU TSUKASA

(54) MANUFACTURE OF POROUS ELECTROLYTIC METAL FOIL AND SECONDARY BATTERY ELECTRODE USING THIS ELECTROLYTIC METAL FOIL

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a method of continuously manufacturing a porous electrolytic metal foil and a secondary battery electrode using this porous electrolytic metal foil in a current collecting board.

**CONSTITUTION:** A porous electrolytic metal foil is manufactured in such a way that at least 14nm thick oxide film is formed on the surface of a drum cathode exposed by peeling off a metal foil layer electrolytically deposited on the surface of the drum cathode by using the drum cathode and an anode, then electrolytically depositing the metal foil on the oxide film. An electrode is manufactured by using the porous electrolytic metal foil 1 having through holes 2 in the thickness direction as a current collecting board and filling an electrode mix agent 3 such as an active material mix agent in the current collecting board.



---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 10.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 23.07.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**Partial English Translation of JP laid-open 8-236120**

[0038]

A pipe 15 on which plural openings 15b are formed in the axial direction of an electrolytic processing solution holding means 14 is disposed above the electrolytic processing solution holding means 14 as an electrolytic processing solution supply means, and a predetermined electrolytic processing solution 15a is supplied into the pipe 15 by a pump 15c. The supplied electrolytic processing solution 15a is not specifically limited, while used as the electrolytic processing solution 15a is an electric processing solution that does not give any harm to a fabrication of a metal foil even if the solution is mixed into an electrolytic solution used in fabrication of the metal foil, and examples thereof can include the same as an electrolytic solution currently used for electrodepositing a metal on a surface of a drum cathode in fabrication of a metal foil and an electrolytic process solution having the same components as but different compositional proportions thereof from the electrolytic solution currently used.

[0039]

There can be used, as the electrolytic solutions, for example, a copper sulfate aqueous solution in fabrication of an electrolytic copper foil and a nickel sulfate aqueous solution and nickel sulfamate aqueous solution in fabrication of an

electrolytic nickel foil; and an  $\text{AlCl}_3$ - $\text{LiAlH}_4$ -tetrahydrofuran bath and  $\text{NaF}\cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_3\cdot 4$  toluene bath, which are described in JP-B No. 48-4460, in fabrication of an electrolytic aluminum foil.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-236120

(43) 公開日 平成8年(1996)9月13日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 M 4/64			H 01 M 4/64	A
C 25 D 1/04	3 1 1		C 25 D 1/04	3 1 1
	1/10	3 1 1		1/10 3 1 1
H 01 M 4/02			H 01 M 4/02	B

審査請求 未請求 請求項の数 3 O.L. (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平7-42061

(22) 出願日 平成7年(1995)3月1日

(71) 出願人 000005290

古河電気工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(71) 出願人 591056710

古河サーフィットフォイル株式会社

東京都千代田区神田錦町1丁目8番地9

(72) 発明者 加藤 人士

栃木県今市市荒沢601番地2 古河サーフィットフォイル株式会社今市事業所内

(72) 発明者 堀江 俊男

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 長門 侃二

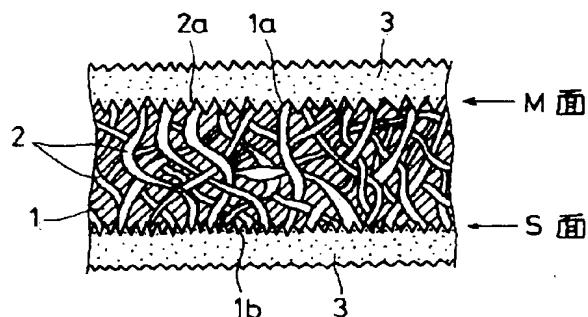
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質電解金属箔の製造方法、その電解金属箔を用いた二次電池用電極

(57) 【要約】

【目的】 多孔質の電解金属箔を連続的に製造する方法と、その多孔質電解金属箔を集電基板として用いる二次電池用電極を提供する。

【構成】 この多孔質電解金属箔は、ドラムカソード体とアノード体を用いてドラムカソード体の表面に金属を電析してその金属箔層を形成し、それをドラムカソード体から剥離して電解金属箔にする際に、剥離後に露出したドラムカソード体の表面に、少なくとも厚みが1.4 nmである酸化皮膜を形成し、その上に電解金属箔として製造され、それを用いた電極は、厚み方向に連通孔2を有する前記多孔質の電解金属箔1を集電基板とし、その集電基板に活性質合剤のような電極用合剤3が担持されている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属イオンを含有する電解液にアノード体と移動カソード体を浸漬し、前記移動カソード体を移動させながらアノード体と移動カソード体の間に通電して電解反応を行うことにより前記移動カソード体の表面に金属を電析させて金属箔層を連続的に形成し、前記移動カソード体を移動させながらその表面から前記金属箔層を連続的に剥離して電解金属箔を連続的に製造する方法であって、

前記金属箔層を剥離したのちに露出した前記移動カソード体の露出表面を電解酸化してそこに少なくとも厚みが14nmの酸化皮膜を形成し、前記酸化皮膜の上に前記金属箔層を形成することを特徴とする多孔質電解金属箔の製造方法。

【請求項2】 前記多孔質電解金属箔が、二次電池用電極の集電基板である請求項1の多孔質電解金属箔の製造方法。

【請求項3】 厚み方向に連通孔を有する多孔質の電解金属箔を集電基板とし、前記集電基板に電極用合剤が担持されていることを特徴とする二次電池用電極。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は多孔質電解金属箔の製造方法とその電解金属箔を集電基板として用いた二次電池用電極に関し、更に詳しくは、集電基板に電極用合剤が強固に担持されていて、また充放電サイクル時における電子の授受反応が均一に起こりやすい二次電池用電極と、それに用いる集電基板を電解めっき法で製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、ビデオカメラやノート型パソコンなどのポータブルな電子機器の普及に伴い、その電源として、小型で高容量の二次電池に対する需要が高まっている。現在、使用されている二次電池の大半は、アルカリ電解液を用いたニッケル・カドミウム電池であるが、この電池はその電池電圧が1.2V程度である。そのため、更に高出力の電池としてニッケル・水素電池が注目を集め、また、リチウム電池の開発が進められている。

【0003】 ニッケル・水素電池は水素を負極活物質として作動する。そして、水素を可逆的に吸蔵・放出することができる水素吸蔵合金を集電基板に担持させて負極が構成され、また正極活物質である例えば水酸化ニッケルと同じく集電基板に担持させて正極が構成されている。例えば、ニッケル・水素電池の負極製造に際しては、水素吸蔵合金粉末とNiなどの導電材粉末とポリフッ化ビニリデンのような結着材粉末の所定量を混合して混合粉末とし、ここに例えばカルボキシメチルセルロースの水溶液を添加することにより負極用の合剤であるスラリーを調製し、このスラリーを、所望開口率のパンチングN1シートや所望多孔度のN1発泡体シートやN1

10

粉末の焼結体のような集電基板に充填し、乾燥、圧延、熱処理を順次行って、前記集電基板の表面と内部空隙に前記した合剤を密着した状態で担持させる。

【0004】 また、正極製造の場合は、正極活物質である水酸化ニッケルの粉末とNi粉末のような導電材との所定量を混合して混合粉末とし、ここにカルボキシメチルセルロース水溶液の所定量を添加し、全体を攪拌してスラリー状にした正極用の合剤を調製したのち、この正極用合剤をN1発泡体シートなどの集電基板に充填し、乾燥、圧延処理を順次行って、前記集電基板に前記正極用合剤を担持させる。

【0005】 一方、リチウム電池には、大別して、金属リチウム電池とリチウムイオン電池がある。金属リチウム電池の場合は、負極は金属リチウムで構成され、正極はLiCO<sub>2</sub>のような正極活物質を集電基板に担持させて構成され、また、リチウムイオン電池の場合は、正極は上記と同じ構成であるが、負極としては、リチウムイオンを吸蔵・放出することができる例えば炭素(C)を集電基板に担持させたものが使用されている。

20

【0006】 これらタイプのリチウム電池のうち、前者の電池の場合は、充電時に負極である金属リチウムの表面にデンドライド状のリチウム再結晶が析出し、充放電サイクルの進行につれてそれが成長することにより電池のサイクル寿命は低下するという問題が発生するだけではなく、最悪の場合には、成長した上記リチウム再結晶が正極と負極間に介在するセパレータを突き破って短絡事故を起こすこともある。

20

【0007】 このようなことから、リチウム電池に関しては、現在、集電基板にCを担持させた負極を組み込んだりリチウムイオン電池の開発研究が進められている。この負極では、充放電サイクル時に金属リチウム負極の場合のような問題は起こらない。ところで、リチウム電池の正極製造の場合は、まず、正極活物質である例えばLiCO<sub>2</sub>の粉末と導電材である例えばCの粉末と結着材である例えばポリフッ化ビニリデンの粉末との所定量を混合して混合粉末とし、この混合粉末に例えばN-メチルピロリドンのような非水溶媒の所定量を添加して充分に混練することにより正極用の合剤であるペースト状混練物を調製する。ついで、この混練物を、例えば圧延法で製造したNi、Cu、Ti-Alなどの金属箔または合金箔から成る集電基板の表面に塗布したのち乾燥して、前記集電基板に前記正極用合剤を強固に密着一体化して担持させる。

30

【0008】 一方、リチウムイオン電池の負極製造に際しては、Cとして、繊維状、織布状、フェルト状の炭素繊維それ自体を用いる場合もあるが、一般には、Cの粉末と前記したような結着材の粉末と非水溶媒との所定量を混合してペースト状の負極用の合剤を調製し、その合剤を前記したような金属箔から成る集電基板に塗布、乾燥後圧着して担持させている。

50

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記した正極と負極のそれぞれにとって重要な問題は、電池への組み込み時や充放電サイクル時に、前記した正極用または負極用の合剤（以後、電極用合剤という）が集電基板から剥落しないことである。これら合剤が集電基板から剥落すると、充放電サイクルの過程で分極の上昇が起こりはじめてサイクル寿命特性の低下が引き起こされるからである。

【0010】水素・ニッケル電池のように集電基板としてN<sub>1</sub>発泡体シートを用いた場合には、上記電極用合剤は当該シートの内部にまで充填されているので剥落は起こりにくい。しかしながら、このような発泡体シートの孔径は100μm程度の大きさであり、シート全体に対してその孔径は大きすぎる。そのため、電極用合剤の充填量を高めができるという点では好適であり、また電極用合剤の剥落防止にとって有用であるが、他方では、シートの機械的強度は小さくなるので破れやすく、また、電極用合剤の充填が不均一になって充放電サイクルにおける電子の授受反応が不均一になりやすいという問題がある。

【0011】また、所定径の開口が例えば千鳥格子模様状に規則的に穿設されているパンチングメタルシートを集電基板として用いる場合は、同じく、その開口はシート全体に対して大きすぎるということと、その製造には、無孔シートに対しパンチングを行わなければならぬためコスト上昇を招くという問題がある。更に、集電基板にはエクスパンデッドメタルが用いられることがあるが、このエクスパンデッドメタルは、前記パンチングメタルシートの場合と同様に無孔シートに対し特殊加工をしなければならず、更にパンチングメタルシートよりもコスト上昇を招くという問題をかかえている。

【0012】一方、リチウム電池の正極または負極の場合、その集電基板としては、通常、圧延法で製造した金属箔を用い、その平滑な表面に電極用合剤などのペーストを単に塗布・圧着してそれらを担持させただけであるので、剥落は起こりやすくなる。そのため、金属箔に対しては、少なくともその表面を適度に粗面化し、その粗化面により担持されている電極用合剤へのアンカー効果を発揮させて、電極用合剤と集電基板表面との密着強度を高めるという処置が採られている。また、金属箔を多孔質にする処置も行われている。

【0013】その場合、粗面化の方法としては、例えばプレス加工やサンドブラスト処理のような機械的方法や、例えば、銅箔に対しては、アンモニア水と過酸化水素水（3%）と水が容量比で1:4:5になっているエッチャント、またニッケル箔に対しては、硝酸5.0ml、冰酢酸5.0mlのようなエッチャントを用いてエッティングする方法や、また、プリント回路基板用の銅箔に対して適用されているように、金属箔の表面に粗粒結晶

を電析して粗面化する方法などが知られている。

【0014】しかしながら、上記した方法の場合は、いずれも、既に製造されている金属箔に対して新たに施す処置であるため、工程増を招くことになり、その結果、得られた集電基板の製造コストの上昇を引き起こし、ひいては電極コストの上昇を引き起こすという問題が発生する。本発明は、二次電池用の集電基板として従来から用いられていた金属箔における上記した問題を解決し、製造と同時に多孔構造になっている金属箔を電解めつき法で製造し、その電解金属箔を集電基板として用いることにより、製造コストの低減が可能になるだけではなく、その電極が組み込まれた電池のサイクル寿命特性が向上する電極の提供を目的とする。

## 【0015】

【課題を解決するための手段】上記した目的を達成するために、本発明においては、金属イオンを含有する電解液にアノード体と移動カソード体を浸漬し、前記移動カソード体を移動させながらアノード体と移動カソード体の間に通電して電解反応を行うことにより前記移動カソード体の表面に金属を電析させて金属箔層を連続的に形成し、前記移動カソード体を移動させながらその表面から前記金属箔層を連続的に剥離して電解金属箔を連続的に製造する方法であって、前記金属箔層を剥離したのちに露出した前記移動カソード体の露出表面を電解酸化してそこに少なくとも厚みが14nmの酸化皮膜を形成し、前記酸化皮膜の上に前記金属箔層を形成することを特徴とする多孔質電解金属箔の製造方法が提供される。

【0016】また、上記した方法で製造された電解金属箔であって、厚み方向に連通孔を有する多孔質の電解金属箔を集電基板とし、前記集電基板に電極用合剤が担持されていることを特徴とする二次電池用電極が提供される。まず図1は、本発明の電極の断面構造例を模式的に示す断面概略図である。図において、後述する方法で製造され、厚みが1.0～100μmである多孔質電解金属箔から成る集電基板1には、その表面1aから他の表面1bまでを貫通する連通孔2が3次元網状構造をなして形成されている。そして、この多孔質電解金属箔1の表面1a、1bは粗面になっていて、そこに、電極用合剤3が連通孔2の開口部2aから内部に少し食い込んだ状態で担持されている。

【0017】連通孔2の開口部2aの口径は、多孔質電解金属箔1の厚みによっても変化するが、0.1～10μmの範囲内にあることが好ましく、また、そのような連通孔は、電解金属箔1の表面にその単位面積（1mm<sup>2</sup>）当たり1～500個分布していることが好ましい。なお、この連通孔2は無秩序に形成されていて、全ての連通孔が貫通孔として存在するとは限らず、一部は途中で閉塞していることもあり得る。

【0018】これら連通孔2の口径が0.1μmより小さい場合には、電極用合剤をここに塗布・圧着しても電極

用合剤3が連通孔2の内部にまで円滑に充填されなくなるのでアンカー効果は減退し、電極用合剤3と集電基板1との密着強度が低下するようになる。また、連通孔2の口径が $10\mu\text{m}$ より大きくなると、集電基板1としての機械的強度が低下して、例えば、後述する製箔時において、移動カソード体の表面から剥離するときに破れてしまうなどの不都合が生ずる。

【0019】また、これら連通孔2の分布密度が1個/ $\text{mm}^2$ より小さい場合には、集電基板の表面1a, 1bを後述する表面粗度に粗面化することにより電極用合剤3は当該表面1a, 1bに担持されているとはいえ、その密着強度は弱くなつて剥落しやすくなる。なお、分布密度が500個/ $\text{mm}^2$ より大きい場合は、電極用合剤3と集電基板1との密着強度は向上するものの、集電基板1は全体として過度に多孔構造になつてしまい、前記したように、その機械的強度が低下して不都合である。

【0020】表面1a, 1bの粗度は、同じく多孔質電解金属箔の厚みによっても変化するが、JIS B0601で規定する粗度( $R_z$ )で $2\sim40\mu\text{m}$ であることが好ましい。 $2\mu\text{m}$ より小さい場合は電極用合剤との間で良好な密着強度が発現せず、また前記したように、一般に集電基板としては厚みが $10\sim100\mu\text{m}$ 程度のものを用いているので、その表面粗度は $40\mu\text{m}$ を限度にすることが必要となる。

【0021】上記した連通孔の開口部の口径、連通孔の分布密度、そして集電基板の表面粗度は、使用する集電基板の厚みや電極用合剤を構成する各成分粉末の粒径との関係で適宜に選定されるが、厚み $10\sim100\mu\text{m}$ の集電基板に対しては、連通孔の口径は $0.1\sim10\mu\text{m}$ 、分布密度は $300\sim400\text{個}/\text{mm}^2$ 、表面粗度は $10\sim30\mu\text{m}$ であることがとくに好ましい。

【0022】本発明の電極において、上記した集電基板1の表面1a, 1bに担持される電極用合剤3は、構成する電池との関係で適宜に選定される。例えば、ニッケル・水素電池の正極の場合は、上記した集電基板の表面に、水酸化ニッケル粉末を活物質とする前記した正極用の合剤が担持されており、また負極の場合は、水素吸蔵合金粉末を主成分とする負極用の合剤が担持されている。

【0023】リチウム電池の正極の場合には、上記した集電基板の表面に、リチウム五酸化バナジウム、リチウムマンガン酸化物、リチウムマンガン酸化物、リウチムコバルト酸化物などの活物質粉末を主成分とする正極用の合剤が担持され、また負極の場合は、熱分解炭素、コークス、黒鉛、ガラス状炭素、樹脂焼成体、活性炭、炭素繊維の細片や粉末などのCから成る粉末を主成分とする負極用の合剤が担持されている。

【0024】本発明の電極に用いる集電基板は、次のような装置を運転することにより、多孔質電解金属箔として連続的に製造される。図2は、本発明の集電基板(電

解金属箔)を製造するときに用いる装置例を示す概略図である。また、図3は別の装置例を示す概略図である。図2において、電解槽4には、製造目的の電解金属箔の原料である金属イオンを含有する電解液5が収容され、この電解液5の中にアノード体6が設置され、アノード体6と対向してドラムカソード体7がその一部を電解液5に浸漬した状態で配置されている。

【0025】このドラムカソード体7を矢印p方向に回転させてその表面を順次電解液5の中に移動させながら、また、アノード体6とドラムカソード体7の間の隙間8にディストリビュータ9から電解液5を供給し続けながら、アノード体6とドラムカソード体7の間に通電して電解反応が進められる。また、図3の装置例の場合は、図2のドラムカソード体7に代えてベルトカソード体7'が用いられ、このベルトカソード体7'が図のp方向に循環移動することにより、その表面が順次電解液5の中を移動していくようになっている。

【0026】本発明においては、上記したドラムカソード体7やベルトカソード体7'を、電解金属箔が形成される表面が移動しているということで移動カソード体といふ。金属イオンはドラムカソード体7やベルトカソード体7'の表面に電析して、そこにはドラムカソード体7やベルトカソード体7'の表面の移動方向に順次厚みが増していく金属箔層が連続的に形成される。そして、この金属薄層は、ドラムカソード体7やベルトカソード体7'が電解液から出た地点でその表面から連続的に剥離され、それは、ロール10a, 10bを介して巻き取りロール11に電解金属箔1として巻き取られる。

【0027】そして、本発明方法では、ドラムカソード体7やベルトカソード体7'の表面から金属箔層が剥離されることによって当該ドラムカソード体7やベルトカソード体7'に表出した露出表面7a, 7'aに、後述する酸化皮膜形成装置Aが装着されていて、この装置Aを作動することにより、露出表面7a, 7'aが再び電解液5に浸漬するまでの過程で、当該露出表面7a, 7'aを電解酸化し、そこに少なくとも厚みが $14\text{nm}$ の酸化皮膜が形成される。

【0028】ドラムカソード体7やベルトカソード体7'の表面に上記酸化皮膜を形成した状態で、その上に前記した金属箔層を形成すると、その金属箔層は連通孔を有する多孔構造になる。そして、その金属箔層をドラムカソード体7やベルトカソード体7'などの移動カソード体から剥離して電解金属箔にすると、その電解金属箔では、移動カソード体側の表面(S面)とその反対側の表面(M面)はいずれも粗面となり、しかも、移動カソード体側の表面よりも反対側の表面の方が表面粗度は大きくなる。

【0029】このとき、形成する酸化皮膜の厚みを $14\text{nm}$ より薄くすると、その上に形成される金属箔層は前記した連通孔とその分布密度や表面粗度を有する適正な

多孔構造になりにくく、そのため、前記したような電極用合剤を良好な密着強度をもって担持させる集電基板としての性能低下が引き起こされる。しかし、この酸化皮膜の厚みを厚くしすぎると、この上に形成される金属箔層は過度に多孔構造となってしまい、その機械的強度が低下し、移動カソード体から剥離するときに破れるという不都合が頻発するので、その厚みは、上限を100nmとすることが好ましい。

【0030】このような働きをする酸化皮膜を移動カソード体の露出表面に形成する装置Aは、電解酸化用の電解処理液を移動カソード体の露出表面に接触するように保持するための保持手段；その保持手段の中で、前記移動カソード体の露出表面と対向して配置された対極体；および、前記保持手段に前記電解処理液を供給するための供給手段；とを備えている。

【0031】なお、アノード体6は、通常、鉛で製作され、また移動カソード体7, 7'は、少なくともその表面がステンレス鋼、T1, Cr, AlまたはCr-Al合金などで製作される。この装置Aは、移動カソード体の運転を停止することなく、アノード体と移動カソード体の間に通電して電解めっきを継続してその表面に前記金属箔層を形成しつつ、前記供給手段から前記保持手段に前記電解処理液を供給し続けて前記電解処理液を移動カソード体の前記露出表面に接触させた状態で前記移動カソード体と前記対極体との間に通電することにより当該露出表面を陽極酸化する。

【0032】このとき、アノード体の動作電位と移動カソード体の動作電位と対極体の動作電位の間では、この順序で動作電位が小さくなるように操作される。動作電位が上記関係を満たしていない場合には、移動カソード体の露出表面は電解酸化されず、そこに酸化皮膜が形成されないからである。また、装置Aによる酸化皮膜の形成は、連続的に行ってもよく、間欠的に行ってもよい。

【0033】電析によって形成された金属箔層を移動カソード体の表面から剥離すると、酸化皮膜の一部も同時に金属箔層側に取り去られていくので、電析-剥離の反復により酸化皮膜の厚みは少しづつ薄くなり、この酸化皮膜の上に形成される金属箔層が前記したような適正な多孔構造にならなくなるので、この薄くなる状態を補完するために、酸化皮膜の形成は連続的または間欠的に行われることが必要になる。

【0034】装置Aの運転方法としては定電流法と定電圧法を適用することができる。これらの方法のうち、定電圧法を適用すると、移動カソード体の表面から取り去られる酸化皮膜の分を自動的かつ即座に補完することができ、なおかつ、必要以上の厚みにまでその酸化皮膜の厚みが成長するという事態を抑制することができるので好適である。

【0035】上記した装置Aの具体例を図面に則して説明する。まず、図4は、装置A<sub>1</sub>をドラムカソード体7

の露出表面7aに装着した状態を示す一部切欠斜視図である。この装置Aは、中心に装置装着用のシャフト12を有し、電解酸化処理時に、ドラムカソード体7に対向する対極体として機能する導電性のロール13、この導電性ロールを取り囲んで配設された電解処理液保持手段14、および、この電解処理液保持手段に電解酸化用として用いる電解処理液15aを供給するための電解処理液供給手段15であるパイプで構成されている。そして、電解処理液保持手段14が仮想線で示したドラムカソード体7の露出表面7aと接触した状態で、前記シャフト12を図示しない手段で回転可能に支持することにより装置A<sub>1</sub>の全体が、図2で示すように、ドラムカソード体7の露出表面7aに装着されている。

【0036】導電性ロール13としては、全体がチタン、ニッケル、クロム、銅、ステンレスのような耐食性を有する材料から成るロール、またはこれら材料の表面を、例えば、銀、銀合金、金、金合金、パラジウム、パラジウム合金などの導電性を有すると同時に酸化皮膜形成のために用いる電解処理液15aに対して耐食性を有する材料で被覆したものを使用することもできる。また、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニルなど、非導電性のプラスチック材から成るロールの表面を、導電性と耐食性を有する材料の箔や線材やメッシュで覆ったもの、あるいは、上記ロール表面に導電性と耐食性を有する材料をめっき、溶射、塗布したものを使用することができる。要は、少なくとも表面は導電性と耐食性を有しているロールが、ドラムカソード体表面の電解酸化用の対極体として使用される。

【0037】この導電性ロール（対極体）13を取り囲んでいる電解処理液保持手段14は、通液性を有するとともに適當な弾性を備えている。この電解処理液保持手段14は、用いる電解処理液に対して耐食性を備えた材料、例えば、ポリウレタン、ポリビニルホルマールやポリエステルのフェルト、不織布、スプリットヤーンなどで導電性ロール13の周囲を被覆して形成される。

【0038】この電解処理液保持手段14の上方には、電解処理液保持手段14の軸方向に複数個の開口15bが穿設されているパイプ15が電解処理液供給手段として配置され、このパイプ15には、ポンプ15cによって所定の電解処理液15aが供給されるようになっている。供給される電解処理液15aは格別限定されるものではないが、金属箔層の製造に用いている電解液と混合してもその金属箔層の製造に害を与えないものが用いられ、例えば、金属箔層の製造においてドラムカソード体の表面に金属を電析するために現に用いている電解液と同一のもの、あるいはその電解液と成分は同一であるがその成分比が異なっているものを使用することができる。

【0039】前記電解液としては、例えば、電解銅箔の製造時には硫酸銅水溶液、電解ニッケル箔の製造時には

硫酸ニッケル水溶液やスルファミン酸ニッケル水溶液などを使用し、また電解アルミ箔の製造時には、特公昭48-4460号公報に記載されているAlCl<sub>3</sub>・LiAlH<sub>4</sub> - テトラヒドロフラン浴やNaF・2Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>・4トルエン浴などを使用することができる。

【0040】また、電解処理液15aとしては、ドラムカソード体7に電析させる金属のイオンを含まないものを用いることもできる。このような電解処理液としては、例えば、硫酸水溶液、リン酸水溶液、塩酸水溶液のような酸性水溶液や、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、塩化ナトリウム、塩化カリウムなどが溶解する中性水溶液をあげることができる。なかでも、硫酸銅電解液を用いる電解銅箔の製造に際しては、硫酸水溶液を用いることが好適である。

【0041】なお、電解処理液15aの供給手段としては、上記したパイプ形式に限るものではなく、例えば、導電性ロール13を中空体とし、その周面に多数の開口を穿設し、導電性ロール13の中空部に電解処理液15aを供給することにより、その周面の開口から電解処理液保持手段14にその内側から電解処理液15aを供給できるようなものであってもよい。

【0042】装置A<sub>1</sub>を用いた場合、ドラムカソード体7の露出表面7aへの酸化皮膜は次のようにして形成される。まず、矢印pのように回転しているドラムカソード体7の露出表面7aに、装置A<sub>1</sub>の電解処理液保持手段14を弾力性をもたせて接触させる。したがって電解処理液保持手段14は図の矢印r方向に自動的に回転する。この状態を維持したままパイプ(電解処理液供給手段)15に所定の電解処理液15aが供給される。

【0043】電解処理液15aは開口15bから電解処理液保持手段14に滴下されて電解処理液保持手段14の内部にまで含浸し、そこに保持される。その結果、導電性ロール(電解酸化用の対極体)13とドラムカソード体7の露出表面7aとの間は、電解処理液15aを介して導通状態になる。ついで、導電性ロール13に付設されている端子13a、13aを電源(図示しない)のマイナス側に、ドラムカソード体7の露出表面7aを電源のプラス側に接続し、導電性ロール13とドラムカソード体の露出表面7aの間に電解電流を通電して露出表面7aを陽極酸化する。このとき、上記導電性ロール(対極体)13は、電解槽の中でドラムカソード体の表面に金属箔層を形成させるときの電位よりも低い電位になるような状態で通電し、同時に電解槽の中に位置するアノード体の電位はドラムカソード体の電位よりも高くなる。アノード体の電位よりもドラムカソード体の電位を高くすると、ドラムカソード体の表面に金属が電析しなかったり、あるいは、ドラムカソード体の電位よりも導電性ロールの電位が高くなるような通電を行うと、導電性ロール13がプラス極に、また、ドラムカソード体

7の露出表面7aがマイナス極となり、ドラムカソード体7の露出表面7aが電解酸化されないという不都合が生ずるからである。

【0044】このときに、ドラムカソード体7の回転速度、導電性ロール(対極体)の動作電位などを適宜に選定することにより、露出表面7aの上に所望する厚みの酸化皮膜が形成される。この装置A<sub>1</sub>において、電解処理液保持手段14の幅は、ドラムカソード体7の幅よりも狭くし、当該ドラムカソード体7の露出表面7aの両側部分7b、7bは電解酸化されないようにすることが好ましい。

【0045】この両側部分7b、7bの上に直接形成された金属箔層は、装置A<sub>1</sub>によって形成された酸化皮膜の上に形成される多孔構造の金属箔層よりもその機械的強度が大きいので、金属箔層をドラムカソード体から剥離するときに、前記両側部分7b、7b上に形成された金属箔層の部分を剥離開始点とすることにより、剥離の過程で金属箔層が破けるという事態を防止することができるからである。

【0046】図5は、別の装置A<sub>2</sub>をドラムカソード体7の露出表面7aに装着した状態を示す一部切欠斜視図である。この装置A<sub>2</sub>の場合、電解処理液保持手段16は箱型の容器であり、その一方の面が開口していて、この開口部16aがドラムカソード体7の露出表面7aと液密に接続または近接して配置されている。したがって、容器16の両側部16b、16bがドラムカソード体7の露出表面7aと接続または近接する個所は、このドラムカソード体7の露出表面7aの曲率に合わせた屈曲面になっている。

【0047】なお、この容器16の幅は、装置A<sub>1</sub>の電解液保持手段15の場合と同じ理由で、ドラムカソード体7の幅よりも狭幅になっていて、ドラムカソード体7の露出表面7aにおける両側部分7b、7bは電解酸化されないようになっている。容器16は、用いる電解処理液に対して耐食性を有する材料、例えば、ポリ塩化ビニルやポリプロピレンなどで製造されていることが好ましい。

【0048】また、容器16をドラムカソード体7の露出表面7aに接続して配置する場合には、耐摩耗性、潤滑性、弾力性を備えている材料、例えばポリエチレン、ポリエステル、ポリウレタン、シリコーンゴムなどで容器16を構成することが好ましい。この容器16の中には、例えばチタンやステンレス鋼から成る、電解酸化用の対極体17が配置され、この対極体17は容器16の開口部16aから容器16の内部に露出しているドラムカソード体7の露出表面7aと対向している。

【0049】また、容器16の側壁には、電解処理液の供給管18aが付設され、更に上壁には電解処理液の排出管18bが付設されることにより両者で電解処理液供給手段18が構成されている。酸化皮膜の形成に用いる

電解処理液は、供給管18aから容器16内に供給されて容器16内に充満し、ドラムカソード体7の露出表面7aを覆い排出管18bから系外に流出していく。

【0050】電解処理液を容器16内に流しながら、対極体17とドラムカソード体7の間に通電することにより、容器16の開口部16aから露出しているドラムカソード体の露出表面7aを電解酸化することができる。このとき、容器16の開口部16aとドラムカソード体7の露出表面7aとの間に若干のクリアランスが形成されるように容器16を装着すると、供給された電解処理液の一部はそのクリアランスからドラムカソード体7の露出表面7aを伝って流出していく、その過程で開口部16a内に露出するドラムカソード体の露出表面7aには厚みが均一な電解処理液の液膜が形成されるようになり、酸化皮膜の形成条件が安定化するので好適である。

【0051】ところで、容器16内に供給する電解処理液は、通常、金属箔層の製造に用いている電解液をポンプで汲みあげてそれがそのまま使用される。図6および図6のVII-VII線に沿う断面図である図7は、別の装置A<sub>3</sub>をドラムカソード体の露出表面に装着した状態を示す図である。この装置A<sub>3</sub>は、電解処理液保持手段が樋状容器19になっている。この樋状容器19は、上部が開口し、長手方向における両端部19a, 19aは封止されている。一方の端部19aには電解処理液の供給管20が付設されて電解処理液供給手段になっている。そして、樋状容器19の一側19bは、他側19cよりもその高さが低くなっている。

【0052】なお、この樋状容器19の幅は、装置A<sub>1</sub>の電解液保持手段15の場合と同じ理由で、ドラムカソード体7の幅よりも狭幅になっていて、ドラムカソード体7の露出表面7aにおける両側部分7b, 7bは電解酸化されないようになっている。樋状容器19は、その長手方向をドラムカソード体7の幅方向と一致させ、また、その一側19bがドラムカソード体の露出表面7aとの間で若干のクリアランスを形成するように近接して装着されている。

【0053】樋状容器19の他側19dには対極体17が配置され、また、対極体17とドラムカソード体の露出表面7aとの間には金属粉除去フィルタ21が介装されている。その結果、樋状容器19の中は、対極体17が配置される空間19dとドラムカソード体の露出表面7a側に位置する空間19eとに分けられる。なお、上記した金属粉除去フィルタ20は、電解処理時に対極体17の表面に、用いる電解処理液に含まれている金属が電析して金属粉として異常析出し、その金属粉が電解処理液の流勢によって対極体から離脱してドラムカソード体7の露出表面7aに析出することを防止するために介装される。

【0054】供給管20から樋状容器19に供給された電解処理液は、樋状容器19を満たしたのち、一側19

50 bから溢れて、矢印p方向に回転しているドラムカソード体の露出表面7aを伝って流下していく。したがって、この過程で、ドラムカソード体の露出表面7aには均一な厚みの電解処理液の液膜が連続的に形成されることになる。

【0055】なお、電解処理液は金属箔層の製造に用いている電解液をそのまま使用してもよいが、樋状容器19の内部に形成されている空間19d, 19eにそれぞれ連結する電解処理液供給管を別々に付設し、各供給管から例えば空間19dには金属箔層の製造に用いている電解液を供給し、また空間19eには組成が異なる電解液や金属イオンを含まない電解液を供給してもよい。

【0056】また、樋状容器19の断面形状は、図6、図7で示したように三角形に限定されるものではなく、例えば四角形や六角形などの多角形、または半円形であってもよい。要は、容器19内に満たされた電解処理液がその一側19bから溢れて、ドラムカソード体の露出表面7aに液膜を形成できるような形状であればよい。

【0057】図8および図8のIX-IX線に沿う断面図である図9は、更に別の装置A<sub>4</sub>をドラムカソード体の露出表面に装着した状態を示す図である。この装置A<sub>4</sub>においては、電解処理液保持手段22は、断面が凸レンズ形状をした細長い密閉容器になっている。すなわち、この密閉容器22は、湾曲した曲板22aの背部に電解酸化用の対極体17の取付け部22bが液密に装着され、長手方向における両端部22c, 22cが封止され、容器の略中央位置には電解処理液の供給管23が付設され、前記曲板22aの先端には電解液の噴出手段22eが形成されていて、これら全体でドラムカソード体7の露出表面7aへの電解液供給手段が構成されている。なお、上記した噴出手段22eとしては、例えば、曲板22aの長手方向に沿って穿設された複数個の孔や、所定幅で曲板22aの長手方向に形成されたスリットなどをあげることができる。

【0058】また、この密閉容器22の長さは、装置A<sub>1</sub>の電解液保持手段15の場合と同じ理由で、ドラムカソード体7の幅よりも短くなっていて、ドラムカソード体7の露出表面7aにおける両側部分7b, 7bは電解酸化されないようになっている。取付け部22bには対極体17が配置され、容器全体は、その長手方向をドラムカソード体7の幅方向と一致させ、また、その曲板22aに形成されている噴出手段22dがドラムカソード体7の露出表面7aと所定の間隔を置いて対向するように配置される。

【0059】ポンプアップなどにより、供給管23から容器22内に送入された電解処理液は、容器22内を満たしたのち噴出手段22dから噴出し、矢印p方向に回転するドラムカソード体7の露出表面7aに吹き当り、露出表面7aに沿って下方に流下することにより、そこに均一な厚みの液膜を形成する。なお、電解処理液とし

ては、金属薄膜の製造に用いている電解液をそのまま使用してもよいが、必要に応じては、他の電解液、例えば希硫酸水溶液などを用いててもよい。

【0060】この状態を維持しつつ、ドラムカソード体7を陽極、対極体17を陰極にして、両極間に所定電圧を印加することにより、ドラムカソード体の露出表面7aは電解酸化される。そして、ドラムカソード体7は図の矢印p方向に回転しているので、その露出表面7aには連続的または間欠的に酸化皮膜が形成される。なお、この装置A<sub>4</sub>では、ドラムカソード体の露出表面7aとの対向面を曲面にしているが、その形状はこれに限定されるものではなく、内部に充満した電解処理液がドラムカソード体の露出表面7aに向かって噴出できるような形状であればよい。また、容器22の内部に、電解処理液を均一に分散させるような手段、例えば、パイプに均一な小孔を穿設し、このパイプに電解処理液を供給して前記小孔から噴出させるような手段を設けてもよい。更には、供給管23の付設位置は装置A<sub>4</sub>の中央位置でなくともよく、噴出手段22dから電解処理液が均一に噴出できるような位置であればどこでもよい。

【0061】また、対極体17と噴出手段22dとの間に、装置A<sub>3</sub>の場合と同様な金属粉除去フィルタを設けて、対極体に電着した金属粉がドラムカソード体7の露出表面7aに流れ出さないようにしてもらよい。この装置A<sub>4</sub>は、電解処理液として金属濃度の比較的高い金属箔層製造用の電解液を用いる場合に、噴出手段22dの噴出口を極力小さくすることにより、電解液の使用量を少なくすることができ、かつ、そのことにより電解液の飛散量を少なくして、使用電解処理液中の金属塩が析出することを極力抑制することができるという効果を奏する。

【0062】例えば、硫酸銅電解液を用いる電解銅箔の製造時には、銅濃度が比較的高い硫酸銅溶液が電解液として使用されているが、その電解液を酸化皮膜形成時の電解処理液として使用した場合、温度が低くなると硫酸銅の結晶が生成して、それが装置や電解銅箔に付着し、装置の円滑な運転を阻害することがある。そのため、図7、図8で示した装置A<sub>4</sub>では、噴出手段22dの形状およびドラムカソード体の露出表面7aとの距離を変えるだけで、上記した不都合を容易に解消することができる。

### 【0063】 【実施例】

#### 実施例1、2、比較例1、2

##### 1) 集電基板の製造

図2で示した装置において、ドラムカソード体7をチタン製とし、ここに、図8、図9で示した装置A<sub>4</sub>を装着した。

【0064】電解槽4に、銅イオン濃度100g/リットル、硫酸濃度100g/リットル、浴温60℃の電解

液5を供給し、ドラムカソード体7を回転させながらドラムカソード体7とアノード体6の間に電流密度60A/dm<sup>2</sup>で通電し、ドラムカソード体7の表面に銅箔層を連続的に形成し、それを剥離することにより電解銅箔1の製造を連続的におこなった。

【0065】上記した電解銅箔1の製造を続けながら、装置A<sub>4</sub>の供給管23から前記した電解液を密閉容器22の中に供給してその噴出手段22dからp方向に回転しているドラムカソード体7の露出表面7aに吹きつけつつ、ドラムカソード体7と対極体(チタン製)17の間を50Vの定電圧に保持した。ドラムカソード体7の露出表面7aには、厚み70nmのチタン酸化物皮膜が連続的に形成されていた。

【0066】そして、このチタン酸化物皮膜には銅が電析して銅箔層が形成され、その銅箔層をドラムカソード体7から連続的に剥離して電解銅箔1を得た。ついで、得られた電解銅箔1に対し、銅イオン濃度20g/リットル、硫酸濃度40g/リットル、浴温30℃の電解液を用い、電流密度30A/dm<sup>2</sup>で粗面化処理を行った。

【0067】粗面化処理後の電解銅箔は、その平均厚みは50μmであり、ドラムカソード体からの剥離面(以下、S面といふ)の表面粗度(Rz)は5μm、反対側の面(以下、M面といふ)の表面粗度(Rz)は11μmであった。また、この電解銅箔には、厚み方向に連通する連通孔が認められ、その口径は0.1~3μmであり、その分布密度は100~200個/mm<sup>2</sup>であった。

【0068】2) 電極の製造  
ケッテンブラックEC(アクゾ社製のカーボンブラック、比表面積950m<sup>2</sup>/g、平均粒径0.03μm)100重量部に対し、ポリフッ化ビニリデン粉末10重量部を混合し、得られた混合粉末にN-メチルピロリドン2重量部を添加して活物質合剤(電極用合剤)のペーストを調製した。

【0069】このペーストを前記した電解銅箔の両面に塗布し、乾燥したのち圧2000kg/cm<sup>2</sup>でプレス成形して、厚み100μm、幅10mm、長さ20mmの実施例電極1を製造した。この電極における活物質合剤の担持量は20mgであった。酸化皮膜形成時に対極体17とドラムカソード体7との間に10Vの定電圧を印加して、ドラムカソード体7の露出表面7aに厚み14nmのチタン酸化物皮膜を形成しながら電解銅箔を製造したことを除いては、実施例電極1の場合と同様にして実施例電極2を製造した。

【0070】なお、この実施例電極2に用いた電解銅箔は、平均厚み50μm、S面のRz2μm、M面のRz10μmであり、連通孔の口径0.1~3μm、その分布密度20~40個/mm<sup>2</sup>であった。比較のために、厚み50μmの圧延銅箔を用意し、この両面に前記したのと同様にして活物質合剤を20mg担持させて比較例電極1とした。

【0071】また、上記圧延銅箔の両側を#800のエメリ一紙でRz2~5μm程度に粗面化し、ここに実施例と同様にして前記活物質合剤20mgを担持させて比較電極2とした。

### 3) 電極のサイクル寿命

プロピレンカーボネート1kgに過塩酸リチウム1Mを溶解して成る電解液を調製し、ここに、前記した電極のそれぞれを負極として配置し、対極および参照極として金属リチウム箔を配置して4種類の3極式セルを組み立てた。

\*10

\*【0072】ついで、上記3極式セルに1.2mAの定電流を通電して、参照極の電位に対し0Vとなるまで充電し、20分間通電を停止し、再度1.2mAの定電流を通電して参照極の電位に対し1.5Vまで放電するという充放電サイクル試験を行った。上記した充放電サイクル試験における各3極式セルの20回目の放電容量と1回目の放電容量とを比較し、後者に対する前者の割合(%)を算出した。その結果を表1に示した。

【0073】

【表1】

	充放電サイクル試験における放電容量の比(%: 20回目/1回目)
実施例電極1	97以上
実施例電極2	約80
比較例電極1	約40
比較例電極2	約70

表示の結果から明らかなように、実施例電極は、充放電サイクルの過程で放電容量の低下が起こりにくく、そのサイクル寿命特性に優れている。

【0074】これは、集電体(電解銅箔)が前記仕様の多孔構造になっているため、そこに担持されている活物質合剤との密着強度が高くなり、充放電サイクル試験の過程で当該活物質合剤の剥落が有効に抑制されているからである。また、集電基板には3次元網状構造の連通孔が厚み方向に貫通しているので、表面に担持されている活物質合剤の間では、リチウムイオンが前記連通孔を通って往来することにより、均一な電子授受反応が進行しているからであろうと考えられる。

### 【0075】実施例3

チタン製ドラムカソード体の露出表面に、図6、図7で示した装置A<sub>3</sub>を装着し、対極体1とドラムカソード体7との間に25Vの定電圧を印加して、ドラムカソード体7の露出表面7aに厚み35nmのチタン酸化物皮膜を形成しながら電解銅箔を製造し、その電解銅箔に実施例電極1の場合と同様の条件で粗面化処理を行った。

【0076】得られた電解銅箔は、平均厚み25μm、S面のRz2μm、M面のRz9μmであり、連通孔の口径0.1~3μm、その分布密度150~250個/mm<sup>2</sup>の多孔構造になっていた。この電解銅箔のS面を互いに接触させて2枚重ねすることによりM面が表面になっている平均厚み50μmの集電基板とし、そのM面に実施例電極1の場合と同様にして活物質合剤を担持させて実施例電極3を製造した。

【0077】この電極につき、実施例電極1の場合と同様な充放電サイクル試験を行った。この電極は、1回目の放電容量に対する20回目の放電容量は98%以上の値を示し、サイクル寿命特性に優れているものであつ

20た。

### 実施例4

チタン製ドラムカソード体の露出表面に、図4で示した装置A<sub>1</sub>を装着し、導電性ロール13とドラムカソード体7との間に50Vの定電圧を印加して、ドラムカソード体7の露出表面7aに厚み70nmのチタン酸化物皮膜を形成しながら電解銅箔を製造した。

【0078】得られた電解銅箔は、平均厚み20μm、S面のRz2μm、M面のRz6μmであり、連通孔の口径0.1~3μm、その分布密度350~450個/mm<sup>2</sup>

30の多孔構造になっていた。この電解銅箔のM面とS面に実施例電極1で用いた活物質合剤をその担持量の比が9:1となるように担持させたのち、実施例電極3の場合と同じように、S面側を互いに接触させて2枚重ねにし、乾燥し、2000kg/cm<sup>2</sup>の圧でプレス成形して実施例電極4を製造した。

【0079】この電極につき、実施例電極1の場合と同様な充放電サイクル試験を行った。この電極は、1回目の放電容量に対する20回目の放電容量は99%以上の値を示し、サイクル寿命特性に優れているものであつた。

### 実施例5

市販の炭酸リチウム(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)と塩基性炭酸コバルト(2CoCO<sub>3</sub>·3Co(OH)<sub>2</sub>)をLi/COのモル比で1:1となるように秤量し、ジルコニア製のポールミルによりエタノールを使用して湿式混合したのち、温度900℃で2時間の熱処理を行なってLiCoO<sub>2</sub>を合成した。

【0080】これを、上記ポールミルで粉碎して平均粒径16μmの粉末とし、この粉末とこの粉末100重量部に対し平均粒径0.1μmの黒鉛粉末6重量部とを配合

した。更に、ポリフッ化ビニリデン粉末3.5重量部をN-メチルピロリドン3.0重量部で溶解し、これを前記したLiCO<sub>2</sub>粉末と黒鉛粉末との混合粉末に添加して活物質合剤（電極用合剤）のペーストを調製した。

【0081】このペーストを用い、実施例電極1で示した電解銅箔を集電基板とし、実施例電極1の場合と同様にして、活物質合剤の担持量が20mgである実施例電極5を製造した。この電極につき、実施例電極の場合と同様の充放電サイクル試験を行った。この電極は、1回目の放電容量に対する20回目の放電容量は98%以上の値を示し、そのサイクル寿命特性に優れるものであった。

#### 【0082】実施例6

実施例1において、電解液を、硫酸ニッケル濃度300g/リットル、ホウ酸濃度40g/リットル、浴温60℃の電解ニッケル箔製造用の電解液に代え、その電解液を用いて装置A<sub>4</sub>でドラムカソード体の露出表面に50V印加の定電圧法により厚み70nmのチタン酸化物皮膜を形成しながら、電流密度30A/dm<sup>2</sup>で電解ニッケル箔を製造した。

【0083】得られた電解ニッケル箔は、その平均厚み25μm、S'面のRz2μm、M面のRz7μmであり、連通孔の口径0.1~4μm、その分布密度300~400個/mm<sup>2</sup>であり、空隙率は5%の多孔構造になっていた。一方、組成がMmNi<sub>3.55</sub>Mn<sub>0.4</sub>A<sub>10.3</sub>C<sub>0.75</sub>(Mm:ミッシュタル)から成り、粒径30~50μmの水素吸蔵合金粉末を用意し、この合金粉末100重量部に対し、ポリテトラフルオロエチレン粉末の6.0%分散液5重量部と1.2%カルボキシメチルセルロース水溶液30重量部とを混合してペーストを調製した。

\*

\* 【0084】このペーストを前記した2枚のニッケル箔の両面にそれぞれ塗布し、S面側を互いに接触させて2枚重ねとし、乾燥したのち圧2000kg/cm<sup>2</sup>でプレス成形して厚み0.8mm、幅70mm、長さ100mmのニッケル・水素電池用の負極を製造した。一方、厚み0.8mm、幅70mm、長さ100mmで、水酸化ニッケルを正極活物質とし、その放電容量は前記負極の放電容量に対し約0.7倍の値に設定されている公知の正極を用意し、この正極4枚と前記負極5枚のそれぞれの間にナイロンから成る厚み0.2mmのセパレータを介在させ、6NKOH電解液を用いて定格容量が10Ahのニッケル・水素電池を組み立てた。

【0085】この電池につき、0.5Cで120%の過充電、1.0Cで放電終止電圧1.0Vまでの放電を1サイクルとする充放電サイクル試験を行い、500サイクル時における放電容量の低下率を測定した。比較のために、集電基板として開口率10%のパンチングニッケルシート箔、多孔度50%のニッケル発泡体を用いて、前記と同様の条件で合剤を担持させて負極を製造し、それぞれを比較例電極3、比較例電極4として、実施例と同様のニッケル・水素電池を組み立てた。これらについても、実施例と同時に500サイクル時における放電容量の低下率を測定した。以上の結果を表2に示した。

【0086】なお、これら集電基板の引張強度と伸び率をJIS C 6511で規定する方法に準拠して測定し、それも表2に併記した。また、実施例電極6の製造コストを1としたときに算出される上記比較例電極の製造コストも相対値として表2に示した。

#### 【0087】

【表2】

30

	放電容量低下率 (%, 500 サイクル後)	集電基板の機械特性		製造コスト (相対値)
		引張強度 (kg/mm <sup>2</sup> )	伸び率 (%)	
実施例電極6	15	25	7	1
比較例電極3	20	15	5	3
比較例電極4	24	5	1	10

表示の結果から明らかなように、本発明の電極を電池に組み込んだとき、その電池は放電容量低下率が小さくサイクル寿命特性に優れている。また、集電基板としての機械的特性も優れていて、例えば、巻回して電池に収容する場合でも折損等の事故を起こすことはない。そして、集電基板は電解めつき法で製造されるため大量生産が可能となりその製造コストは低減され、結果として安価な電極の提供に資する。

#### 【0088】

【発明の効果】以上のお説明で明らかなように、請求項1の電極は、請求項2の方法で移動カソード体の露出表面に厚み14nm以上の酸化皮膜を形成し、その酸化皮膜の上に連続的に製造される多孔構造の電解金属箔を集電基板としているので、そこに担持される電極用合剤と集電基板との密着強度は大きくなつて充放電サイクル時ににおける当該電極用合剤の剥落という事故は抑制され、またリチウム電池の電極の場合には集電基板の連通孔を介して電池の作動時における電子授受反応が円滑に進行して

電池のサイルク寿命特性は向上する。

【0089】また、集電基板は、連続的にかつ大量に生産することができるので、その製造コストは低減し、従来よりも大幅に安価な電極の製造が可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電極例を示す断面図である。

【図2】電解金属箔の製造装置を示す概略図である。

【図3】別の製造装置を示す概略図である。

【図4】酸化皮膜の形成に使用する装置A<sub>1</sub>をドラムカソード体の露出表面に装着した状態を示す一部切欠斜視図である。

【図5】酸化皮膜の形成に使用する装置A<sub>2</sub>をドラムカソード体の露出表面に装着した状態を示す一部切欠斜視図である。

【図6】酸化皮膜の形成に使用する装置A<sub>3</sub>をドラムカソード体の露出表面に装着した状態を示す一部切欠斜視図である。

【図7】図6のVII-VIII線に沿う断面図である。

【図8】酸化皮膜の形成に使用する装置A<sub>4</sub>をドラムカソード体の露出表面に装着した状態を示す一部切欠斜視図である。

【図9】図8のIX-X線に沿う断面図である。

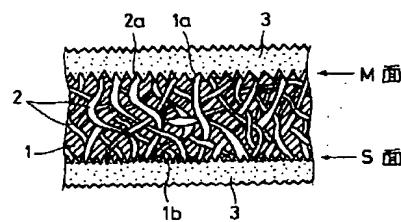
【符号の説明】

- 1 集電基板（電解金属箔）
- 1a, 1b 集電体1の表面
- 2 連通孔
- 2a 連通孔2の開口部
- 3 活物質合剤（電極用合剤）
- 4 電解槽
- 5 電解液
- 6 アノード体
- 7 ドラムカソード体（移動カソード体）
- 7' ベルトカソード体（移動カソード体）

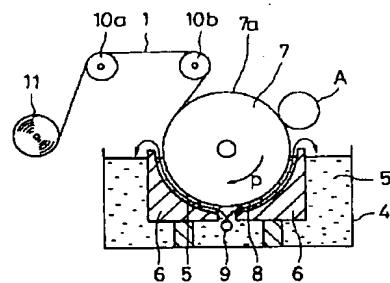
10 20 30

- 7a ドラムカソード体7の露出表面
- 7'a ベルトカソード体7'の露出表面
- 7b ドラムカソード体7の両側部分
- 8 隙間
- 9 ディストリビュータ
- 10a, 10b ローラ
- 11 電解金属箔
- 12 シャフト
- 13 導電性ロール（対極体）
- 14 電解処理液保持手段
- 15 電解処理液供給手段
- 15a 酸化皮膜形成用の電解処理液
- 15b 開口
- 16 容器（電解処理液保持手段）
- 16a 容器16の開口部
- 16b 容器16の側部
- 17 対極体
- 18 電解処理液供給手段
- 18a 電解処理液の供給管
- 18b 電解処理液の排出管
- 19 棍状容器（電解処理液保持手段）
- 19a 棍状容器19の端部
- 19b 棍状容器19の一側
- 19c 棍状容器19の他側
- 19d, 19e 棍状容器19内の空間
- 20 供給管（電解処理液供給手段）
- 21 金属粉除去フィルタ
- 22 密閉容器（電解処理液保持手段）
- 22a 曲板
- 22b 対極体の取付け部
- 22c 密閉容器22の端部
- 22d 電解処理液の噴出手段
- 23 供給管（電解処理液供給手段）

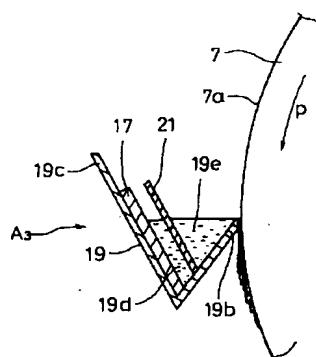
【図1】



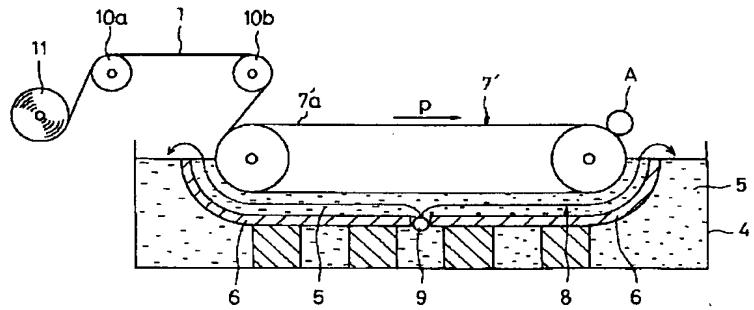
【図2】



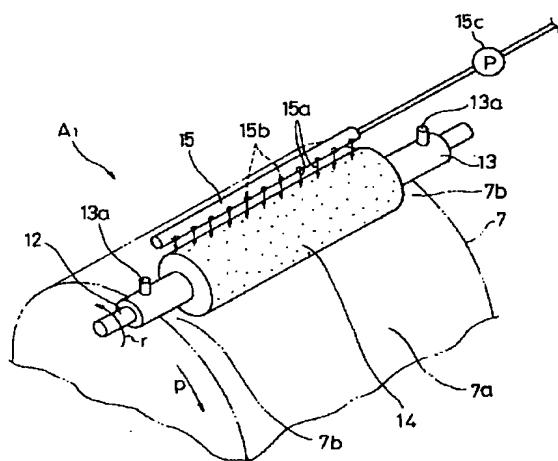
【図7】



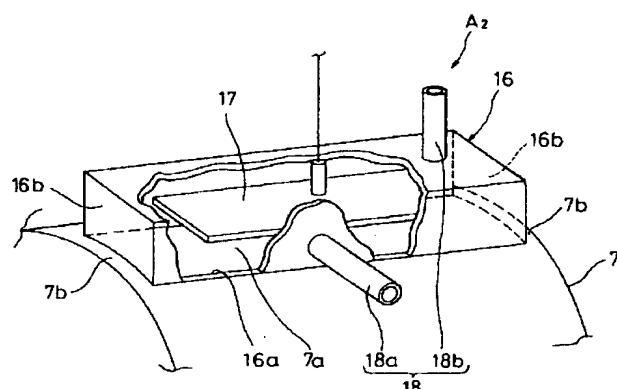
【図3】



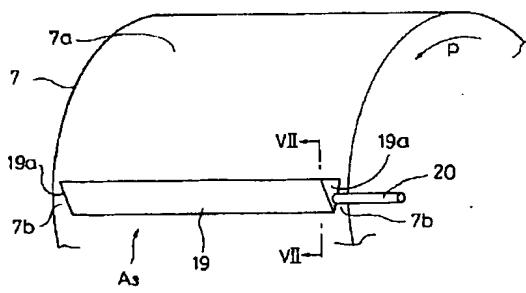
【図4】



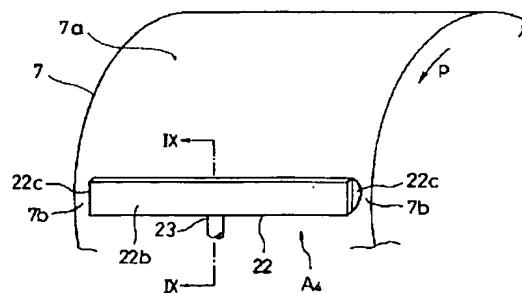
【図5】



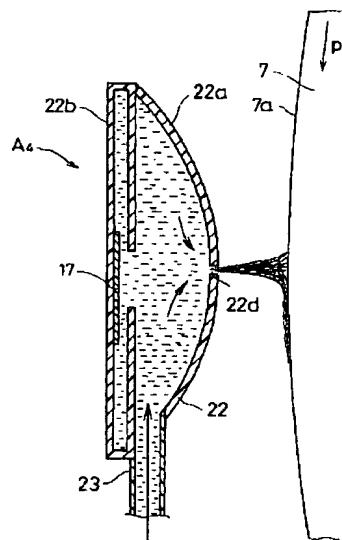
[§ 6]



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 芦澤 公一  
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古  
河電気工業株式会社内

(72)発明者 阿久津 司  
栃木県今市市莉沢601番地2 古河サーキ  
ットフォイル株式会社今市事業所内